

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE



In re application of :  
Fujio TANAKA : PROCESS FOR PRODUCING  
Takashi ADACHI : PURIFIED AQUEOUS HYDROGEN  
Toshimi SUZUKI : PEROXIDE SOLUTION AND APPARATUS  
Mutsuro NOGUCHI :  
Tomoaki KOBAYASHI :  
Serial No. Not Yet Assigned :  
Filed Concurrently Herewith :

Pittsburgh, Pennsylvania  
May 14, 2001

CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. §119

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

Attached hereto are certified copies of Japanese Patent Application Nos. 2000-186901 and 2000-371997, which correspond to the above-identified United States application and which were filed in the Japanese Patent Office on June 21, 2000 and December 6, 2000, respectively.

The priority benefits provided by Section 119 of the Patent Act of 1952 are claimed for this application.

Respectfully submitted,

WEBB ZIESENHEIM LOGSDON  
ORKIN & HANSON, P.C.

By

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Kent E. Baldauf".

Kent E. Baldauf  
Registration No. 25,826  
Attorney for Applicants  
700 Koppers Building  
436 Seventh Avenue  
Pittsburgh, PA 15219-1818  
Telephone: 412-471-8815  
Facsimile: 412-471-4094

Fujio TANAKA et al.

日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

JC997 U.S. PTO  
09/855152



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2000年 6月21日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2000-186901

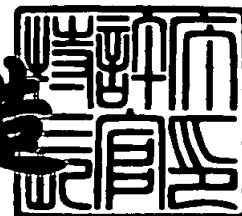
出 願 人  
Applicant(s):

三徳化学工業株式会社

2001年 2月 2日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3003838

【書類名】 特許願

【整理番号】 QS-322P010

【提出日】 平成12年 6月21日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区芋沢字大竹新田 1 0 番地 2 号 三徳  
化学工業株式会社内

【氏名】 田 中 富士夫

【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区芋沢字大竹新田 1 0 番地 2 号 三徳  
化学工業株式会社内

【氏名】 安 達 孝

【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区芋沢字大竹新田 1 0 番地 2 号 三徳  
化学工業株式会社内

【氏名】 鈴 木 俊 美

【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区芋沢字大竹新田 1 0 番地 2 号 三徳  
化学工業株式会社内

【氏名】 野 口 睦 郎

【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区芋沢字大竹新田 1 0 番地 2 号 三徳  
化学工業株式会社内

【氏名】 小 林 知 章

【特許出願人】

【識別番号】 300046821

【氏名又は名称】 三徳化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100081994

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴 木 俊一郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100103218

【弁理士】

【氏名又は名称】 牧 村 浩 次

【選任した代理人】

【識別番号】 100107043

【弁理士】

【氏名又は名称】 高 畑 ちより

【選任した代理人】

【識別番号】 100110917

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴 木 亨

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014535

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0008742

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 精製過酸化水素水の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

不純物を含む原料過酸化水素水を、イオン交換樹脂、キレート樹脂または吸着樹脂が充填された精製塔を使用して精製する方法において、

精製塔に供給される原料過酸化水素水の流量を感知する流量センサに基づいて、原料過酸化水素水の供給ポンプの出力をコントロールすることにより、原料過酸化水素水の流量を一定に保ちながら、原料過酸化水素水とイオン交換樹脂、キレート樹脂または吸着樹脂との接触を行い、過酸化水素水を精製する

ことを特徴とする精製過酸化水素水の製造方法。

【請求項 2】

原料過酸化水素水の供給ポンプの出力コントロールをインバータ制御によって行うことを特徴とする請求項 1 に記載の精製過酸化水素水の製造方法。

【請求項 3】

原料過酸化水素水の流量が、 $5 \sim 40 \text{ Hr}^{-1}$ の空間速度であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の精製過酸化水素水の製造方法。

【請求項 4】

原料過酸化水素水の流量の変動範囲が、 $\pm 2.5\%$ 以内に制御されていることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の精製過酸化水素水の製造方法。

【請求項 5】

過酸化水素水との接液部はフッ素樹脂から構成されることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の精製過酸化水素水の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】

本発明は精製過酸化水素水の製造方法、特に、過酸化水素水中に含まれる不純物を、再現性よく除去することが可能な高純度過酸化水素水の製造方法に関する。

## 【 0 0 0 2 】

## 【発明の技術的背景】

過酸化水素水は、紙、パルプの漂白、化学研磨液等の多くの分野で広く利用されているが、近年、シリコンウエハの洗浄剤や半導体工程の洗浄剤などの電子工業分野における利用が増大し、これにともない、過酸化水素水中の種々の不純物を極力低減した高純度な品質が要求されている。

## 【 0 0 0 3 】

ところで一般に、過酸化水素は、現在では、主にアントラキノン法により製造されている。その製造方法は、まず、2-アルキルアントラキノンなどのアントラキノン誘導体を、水不溶性の溶媒中で水素化触媒の存在下で水素化してアントラヒドロキノンとし、触媒を除去した後、空気により酸化することによって2-アルキルアントラキノンを再生するとともに、このとき生成する過酸化水素を水で抽出することによって過酸化水素含有水溶液を得る方法である。この方法をアントラキノン自動酸化法という。このアントラキノン自動酸化法によって製造された過酸化水素水中には、装置材質などに起因するAl、Fe、Cr、Na、Siなどの無機イオン・化合物不純物が含まれている。このため、過酸化水素水は、使用される品質要求に応じて、これらの不純物を除去して、より高純度に精製する操作が行われている。

## 【 0 0 0 4 】

特に、前記した電子工業分野では、過酸化水素水も極めて高純度のものが要求され、過酸化水素水中の有機不純物を10ppm以下、金属イオン不純物を1ppb以下とすることが要求されている。通常、過酸化水素水溶液中の不純物の除去方法としては、一般的にイオン交換樹脂、キレート樹脂、吸着樹脂等による処理が知られており、これらの樹脂等を用いて不純物の除去処理を工業的に実施する場合には、操作性に優れた除去効率の高い連続通液法（カラム法）が一般的に使用されている。

## 【 0 0 0 5 】

過酸化水素水をカラム法で精製する場合には、過酸化水素の特有の性質として自己分解により泡が発生し、この泡が樹脂の周りに付着するため精製効率、すな

わち不純物の除去効率が低下してしまうという問題点があった。

このような問題を解決すべく、たとえば特開平9-77504号公報には、イオン交換樹脂塔の上部に圧力を加えることによって、過酸化水素の分解によって生じる泡の溶解度を上げて、精製塔から泡を排除することが開示されている。

【 0 0 0 6 】

しかしながら、この特開平9-77504号公報に記載された方法では、精製された過酸化水素中の金属イオン不純物レベルが1 ppbと必ずしも充分ではなく、また品質の再現性が悪いという問題があった。また運転時間が長時間になるとイオン交換樹脂塔内に気泡がたまり、その結果、イオン交換樹脂と過酸化水素水との接触面積が小さくなったり、イオン交換樹脂の交換バンドが乱れたり、十分な不純物除去ができないことがあり、さらには過酸化水素水が通りにくくなって、イオン交換樹脂塔内の圧力が上昇したり、温度が上昇するなどの問題を引き起こすことがあった。

【 0 0 0 7 】

このような状況のもと、本発明者らは、前記問題点を解決すべく鋭意検討したところ、精製塔に供給される原料過酸化水素水の流量を感知する流量センサに基づいて、原料過酸化水素水の供給ポンプの出力をコントロールすることにより、原料過酸化水素水の流量を一定に保ちながら、原料過酸化水素水とイオン交換樹脂との接触を行い、過酸化水素水を精製すれば、過酸化水素水中の不純物を p p t オーダー（ $10^{12}$ 分の1）まで除去することが可能であり、しかも、この精製方法は、不純物除去レベルの再現性が非常に高く、しかも精製時に圧力および温度が上昇することがなく、安全に過酸化水素水を精製できることを見出して、本発明を完成するに至った。

【 0 0 0 8 】

本発明のように精製塔に流入させる過酸化水素水の流量を一定に保ちながら、過酸化水素水とイオン交換樹脂、キレート樹脂または吸着樹脂とを接触させて過酸化水素水を精製すると、精製塔内のイオン交換樹脂などに気泡が付着し難く、気泡が滞留することなく、また交換バンドが乱れにくく、しかも過酸化水素水が精製塔を通りやすく、過酸化水素水の精製効率も優れている。

【 0 0 0 9 】

【発明の目的】

本発明は、精製時に気泡が精製塔内に滞留することがなく、また圧力や温度が上昇することなく、安全かつ効率よく過酸化水素水とイオン交換樹脂などとの接触行うことが可能な精製過酸化水素水の製造方法を提供することを目的としている。

【 0 0 1 0 】

【発明の概要】

本発明に係る精製過酸化水素水の製造方法は、不純物を含む過酸化水素水を、イオン交換樹脂、キレート樹脂または吸着樹脂が充填された精製塔を使用して精製する方法において、インバータ制御により、精製塔に流入する過酸化水素水の流量を一定に保ちながら、過酸化水素水とイオン交換樹脂、キレート樹脂または吸着樹脂との接触を行い、過酸化水素水を精製することを特徴としている。

【 0 0 1 1 】

このように、過酸化水素水の流量を一定に保っておくと、イオン交換樹脂が充填された精製塔内にガスが滞留することがなく、処理効率が低下することがない。

精製塔に流入させる過酸化水素水の流量は、 $5 \sim 40 \text{ Hr}^{-1}$ の空間速度であることが好ましい。また、過酸化水素水の流量の変動範囲は、 $\pm 2.5\%$ 以内に制御されていることが望ましい。

【 0 0 1 2 】

本発明に係る精製過酸化水素水の精製方法では、過酸化水素水との接液部はフッ素樹脂から構成されることが好ましい。

【 0 0 1 3 】

【発明の具体的説明】

以下、本発明に係る精製過酸化水素水の精製方法について具体的に説明する。  
なお、本明細書中において、%、ppm、ppbおよびpptは、いずれも重量%、重量ppm、重量ppbおよび重量pptを示す。

本発明では、不純物を含む過酸化水素水を、イオン交換樹脂、キレート樹脂ま



たは吸着樹脂が充填された精製塔を使用して精製するに際して、インバータ制御により、精製塔に流入する過酸化水素水の流量を一定に保ちながら、過酸化水素水を精製する。

## 【0014】

このような本発明を、図1のフロー図を用いて詳述する。図1は、本発明に係る精製過酸化水素水の一実施例を示すフロー図であり、図1中、符号11および13はライン、12は精製塔、14は送液ポンプ、15はインバータ、16は流量センサ、17は圧力センサ、18は温度センサ、19は水位センサを示す。

過酸化水素水溶液は、送液ポンプ14により、ライン11を通して精製塔12に入る。精製塔12によりイオン交換樹脂と接触された過酸化水素水は、ライン13より抜き出されたのち、過酸化水素水はさらに他の精製塔に導入されて、イオン交換樹脂と接触され、タンクに採取され、濃度調整、製品検査ののち、貯蔵され、充填、出荷される。

## 【0015】

本発明で使用される過酸化水素水としては、アントラキノン自動酸化法、水素と酸素を直接反応させる直接合成法など、公知の製造法によって製造されたものが使用される。

この過酸化水素水中には、通常、不純物が、数ppbから数十ppmのオーダーで含まれている。不純物としては、Ag、Al、As、Au、B、Ba、Be、Bi、Ca、Cd、Co、Cr、Fe、Ga、Ge、In、K、Li、Mg、Mo、Na、Nb、Ni、Pb、Pd、Pt、Sb、Sr、Ta、Ti、Tl、V、Zn、Zrなどの金属イオン不純物、Si化合物不純物、有機不純物が挙げられる。この不純物は、たとえばアントラキノンの作動液残査、製造時（抽出、蒸留、希釈）に使用される水、空気中に浮遊している成分、製造設備の材質に由来する。

## 【0016】

本発明では、このような過酸化水素水がライン11を通して精製塔12に導入されるが、ライン11には流量センサ16が設けられており、流量センサによる信号をインバータ15によって感知し、送液ポンプの出力を制御するによって過酸

化水素水の流量が一定となるように制御される。

流量センサ 1 6 としては、渦式、パドル式、電磁式、超音波式などから適宜選択される。これらの流量センサは、いずれも流速、流量を測定し、信号をインバータにフィードバックして、送液ポンプの出力を制御するようになっている。これらのうち、流量センサとして、渦式、パドル式のものが望ましい。

#### 【 0 0 1 7 】

本発明では、精製塔に流入させる過酸化水素水の流量を一定となるように制御しているので、発生した気泡がイオン交換樹脂などに付着して、塔内に滞留することなくなり、その結果、長時間にわたり過酸化水素水とイオン交換樹脂などの接触面積が減少することなく、交換バンドが乱れることもなく、その結果、不純物除去効率を良好に長時間維持することができる。

#### 【 0 0 1 8 】

本発明では過酸化水素水が精製塔 1 2 を通液する空間速度 (S V) が、5 ~ 4 0、 $\text{Hr}^{-1}$  好ましくは 1 0 ~ 3 0  $\text{Hr}^{-1}$  の範囲にあることが望ましい。また、過酸化水素水の流量の変動範囲が、 $\pm 2.5\%$  以内に制御されていることが好ましい。このような流量に制御することによって、より一層、気泡が精製塔内に滞留することなく押出され、除去される。

#### 【 0 0 1 9 】

精製塔 1 2 に導入される過酸化水素水は、精製塔内部のセンターノズル (図示せず) から、下方に均等に流される。精製塔内のイオン交換樹脂、キレート樹脂または吸着樹脂は、精製塔内容積の 4 0 ~ 8 0 %、好ましくは 4 5 ~ 7 5 % の体積で充填されていることが望ましい。

このような精製塔には通常水位センサ 1 9 が設けられており、イオン交換樹脂などが乾燥しないよう水位が保たれている。水位センサには光電方式、静電容量方式のものがあり、このうち静電容量方式のものが望ましい。この水位センサでは、液の存在の有無を信号として感知する。そして、水位センサの下限以下に液が下がった時、精製塔上部エア抜きバルブ 2 0 が開き、かつ精製塔下部のバルブが閉まり、精製塔内部の圧を逃がし液面を復帰させる。水位センサの上限で感知しときには、精製塔上部エア抜きバルブ 2 0 が閉まり、かつ精製塔下部のバ

ルブが開き、通常状態に戻る。

【 0 0 2 0 】

本発明では、送液用の配管および精製塔内壁がフッ素樹脂から構成されることが好ましい。すなわち過酸化水素水との接液部がフッ素樹脂で構成されることが好ましい。接液部が、フッ素樹脂で構成されていると、これらの構成部材からの不純物の混入を抑制することができる。なお、従来このような装置の材質としては、硬質ガラス、石英、塩化ビニール樹脂、アクリル樹脂、FRP、ウレタンライニングなど鋼が使用されていたが、これらの材質から、過酸化水素水中に不純物が混入してしまうことがあった。

【 0 0 2 1 】

接液部をフッ素樹脂で構成する具体的な方法は、たとえば、部材そのものをフッ素樹脂からなるものにしたり、ステンレスなどにフッ素樹脂をライニングまたはコーティングする方法が挙げられる。

フッ素樹脂としては、通常、ポリテトラフルオロエチレン樹脂（PTFE）と四フッ化エチレンパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合樹脂（PFA）が金属の溶出がなく、過酸化水素に対し安定で劣化することもないので好適である。また、近年の加工技術の進歩によりこれらのフッ素樹脂は、ステンレスを母材としたライニングまたはコーティングが可能となり、大型ライニング（コーティング）容器、大型ライニング（コーティング）塔、機器、配管等が製作されており、加圧または減圧下の条件でも問題なく使用されている。また、これ以外のフッ素樹脂としては、四フッ化エチレンー六フッ化プロピレン共重合樹脂（FEP）、ポリトリフルオロクロロエチレン樹脂（PCTFE）、テトラフルオロエチレンーエチレン共重合体（ETFE）なども使用することができる。

【 0 0 2 2 】

特に、精製塔 1 2 内壁がフッ素樹脂で製作されていると、内壁面近傍の過酸化水素水がフッ素樹脂の撥水性の性質により中心方向にはじかれ、内壁面での短絡が生じにくく、すなわちイオン交換樹脂などと接触していない過酸化水素水が通過することなく、不純物除去を効率よく行うことができる。

このような精製塔 1 2 には、イオン交換樹脂、キレート樹脂または吸着樹脂の

種類に応じて前段に冷却用の熱交換器を有していてもよく、熱交換器もフッ素樹脂より構成されたものが望ましい。

#### 【 0 0 2 3 】

またこのような精製塔 1 2 は、 $0.3 \text{ MPa/cm}^2$  程度の耐圧性を有するものが望ましい。精製塔 1 2 には圧力センサ 1 7 が設けられ、必要に応じてガス抜きなど操作が行われる。

圧力センサとしてはダイヤフラム式のものが使用され、圧力の変化をダイヤフラムが受圧部に伝えて信号化する。具体的には、圧力が上昇すると、たとえばアニオン樹脂精製塔で  $0.2 \text{ MPa}$  を越えた場合は、過酸化水素の分解が起きている可能性が高く、この圧力上昇を圧力センサ 1 7 が感知し、ポンプ 1 4 を停止し、かつ精製塔上部エア抜きバルブ 2 0 が開き、冷却超純水が精製塔へ供給されて精製過酸化水素水の製造を停止するようになっている。

#### 【 0 0 2 4 】

また精製塔 1 2 には、温度センサ 1 8 が設けられており、過酸化水素水の処理に伴う発熱を感知し、冷却するようになっている。このような温度センサには熱伝対方式、測温抵抗体方式のものがあ、温度によって起電力や抵抗値が変化し、これを信号化する。たとえば精製塔内の温度が所定の温度を越えると、過酸化水素水が分解し始めているので、このような塔内温度の上昇を温度センサ 1 8 が感知し、ポンプ 1 4 を停止し、かつ精製塔上部エア抜きバルブ 2 0 が開き、冷却超純水が精製塔へ供給されて精製過酸化水素水の製造を停止するようになっている。

#### 【 0 0 2 5 】

精製塔 1 2 の下部には、ストレーナー（図示せず）が設けられている。このストレーナーは、フィルターと、図 2 に示されるように開口部を有するフランジとから構成される。このフィルターとフランジの開口部の総空孔率は  $50 \sim 70\%$ 、好ましくは  $55 \sim 65\%$  のものが望ましい。このような総空孔率を有していると過酸化水素水を層流で、精製塔内を通液させることできるので、イオン交換樹脂、キレート樹脂または吸着樹脂と過酸化水素水とを均一に接触させることができる。このストレーナーによって、イオン交換樹脂、キレート樹脂または吸着樹

脂と精製された過酸化水素水とが分離される。

【 0 0 2 6 】

本発明において精製塔内には、目的に応じて、アニオン交換樹脂、カチオン交換樹脂などのイオン交換樹脂、キレート樹脂または吸着樹脂が充填される。また、アニオン交換樹脂とカチオン交換樹脂との混床も使用することができる。イオン交換樹脂を充填する場合、単床で使用する事が望ましい。

本発明で使用するカチオン交換樹脂としては、強酸性カチオン交換樹脂として公知の $H^+$ 型カチオン交換樹脂が使用される。強酸性カチオン交換樹脂の種類としては、一般にはスチレンージビニルベンゼン架橋共重合体にスルホン酸基を導入した網目状分子構造からなる強酸性カチオン交換樹脂が好ましい。このような $H^+$ 型強酸性カチオン交換樹脂としては、たとえばPK 2 1 6、SK-1 B、IR-1 2 0 Bなどが使用される。

【 0 0 2 7 】

$H^+$ 型カチオン交換樹脂は、上記カチオン交換樹脂を下降流の無機酸水溶液（再生剤）で処理したのち、上昇流の超純水で洗浄する操作を一工程とし、その工程を2回以上繰り返すことによって再生されたものが好ましい。無機酸としては、硫酸、塩酸などの公知の無機酸が使用される。再生剤水溶液中の無機酸濃度としては、5～15重量%の範囲にあるものが好適に使用される。このような再生剤の使用量は、処理するカチオン交換樹脂の樹脂量（体積）の3倍以上、好ましくは4～12倍の範囲にあることが好ましい。

【 0 0 2 8 】

通常、カチオン樹脂と再生剤水溶液との接触は、再生剤水溶液を通液したのち、押出し、超純水で水洗することによって行われるが、本発明では、特に2回以上、再生剤通液・超純水水洗のサイクルを繰り返すことが望ましい。具体的には、特に再生剤水溶液の下降流通液と、超純水の上昇流通液を2回以上繰り返すことが望ましい。このように無機酸水溶液-超純水通液を繰り返すことで、カチオン交換樹脂が収縮・膨潤するため、交換樹脂の内部まで洗浄できる。

【 0 0 2 9 】

また、本発明で使用するアニオン交換樹脂としては、炭酸イオン型または炭

酸水素イオン型、水酸化物イオン型、フッ化物イオン型等を用いることも可能であり、これら以外のイオン型のものを使用してもよい。

このようなアニオン交換樹脂は、一般にはスチレンージビニルベンゼン架橋共重合体をクロロメチル化後、アミノ化をトリメチルアミン、ジメチルエタノールアミンで行い4級化して得られる強塩基性樹脂、スチレンージビニルベンゼン架橋共重合体で第1ないし第3級アミンを交換基とする弱塩基性樹脂、アクリル酸系架橋重合体で第3級アミンを交換基とする樹脂、ピリジル基または置換ピリジル基を有するポリマーからなるピリジン系アニオン交換樹脂などが使用される。このうち、第4級アンモニウム基を有する強塩基性アニオン交換樹脂が好ましく使用される。このような第4級アンモニウム基のアニオン交換樹脂としては、多くの種類のものが市販されている。たとえばダイヤイオンのPAシリーズ（たとえばPA-316、PA416）、SAシリーズ（たとえばSA-10A、SA-20A）、アンバーライトのIRAシリーズ（たとえばIRA-400、IRA-410、IRA-900、IRA-904）が代表例として挙げられる。これらの樹脂は一般に塩化物イオン型で上市されている。

#### 【0030】

アニオン交換樹脂の再生剤は、目的とするイオン型により適宜選択されるが、炭酸イオンおよび炭酸水素イオン型のアニオン交換樹脂の場合、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウムなどの公知の炭酸イオンまたは炭酸水素塩が再生剤として使用される。また水酸化物イオン型のアニオン交換樹脂の場合、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの強アルカリが再生剤として使用される。フッ化物イオン型のアニオン交換樹脂の場合、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化アンモニウムが再生剤として使用される。

#### 【0031】

再生剤水溶液中の塩濃度としては、水酸化物イオン型では2～10重量%好ましくは2～8重量%、炭酸イオン型または炭酸水素イオン型では5～15重量%好ましくは5～12重量%、フッ化物イオン型では1～4重量%好ましくは1～2重量%の範囲にあるものが好適に使用される。このような再生剤水溶液の使用

量は、処理するアニオン交換樹脂の樹脂量（体積）の 3 倍以上、好ましくは 4 ～ 8 倍の範囲にあることが好ましい。

### 【 0 0 3 2 】

このようなアニオン交換樹脂と過酸化水素水との接触は、樹脂の酸化劣化と安全上の面から、低温で行うことが好ましい。特に、前段で、 $H^+$ 型カチオン交換樹脂で処理された過酸化水素水中には、過酸化水素の解離によって生じる以上の  $H^+$  が含まれていることがあり、この  $H^+$  とアニオン交換基の  $OH^-$  が中和反応して、発熱することがある。このため、アニオン交換樹脂で過酸化水素水を処理する場合には、 $5^{\circ}C$  以下の低温に冷却しておくことが望ましい。

### 【 0 0 3 3 】

本発明に係る製造方法では、原料過酸化水素水を精製する際に、このようなイオン交換樹脂を充填したイオン交換樹脂塔を複数個組み合わせて使用することが好ましい。

好ましいイオン交換樹脂塔の組み合わせとしては、

- 1) カチオン交換樹脂塔 → アニオン交換樹脂塔
- 2) カチオン交換樹脂塔 → アニオン交換樹脂塔 → カチオン交換樹脂塔
- 3) アニオン交換樹脂塔 → カチオン交換樹脂塔

などが例示される。

### 【 0 0 3 4 】

このうち、カチオン交換樹脂塔 → アニオン交換樹脂塔 → カチオン交換樹脂塔の組み合わせが、不純物の除去量を極めて少なくできるので好適である。

このように原料過酸化水素水とカチオン交換樹脂とを接触させたのち、アニオン交換樹脂と接触させ、さらにカチオン交換樹脂と接触させることによって、アニオン交換樹脂中に不純物として含まれる微量の  $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Al^{3+}$  などが除去できるので、極めて高レベル（pptオーダー）まで金属イオン不純物を除去できる。なお、アニオン交換樹脂として炭酸イオン型または炭酸水素イオン型アニオン交換樹脂を使用すると、除去されるべき  $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Al^{3+}$  などのカウンターイオンは炭酸イオンまたは炭酸水素イオンであり、これらはカチオン交換後、二酸化炭素となって揮散し、過酸化水素水中には残存しないため望ましい。

## 【0035】

また、上記イオン交換樹脂の代わりに、精製塔内にキレート樹脂、吸着樹脂を充填すれば、原料過酸化水素水中の鉄イオンやAlイオン、有機不純物などのイオン交換樹脂では除去効率の低い不純物を高度に除去することもできる。

キレート樹脂としては、イミノジ酢酸型、ポリアミン型、ホスホン酸型など、金属イオンに対してキレート力をもつ樹脂であればいずれも使用できるが、特に好ましいのはホスホン酸型キレート樹脂である。ホスホン酸型のキレート樹脂はホスホン酸基を有する官能基を導入したキレート樹脂であり、窒素原子にメチレン基を介してホスホン酸基の結合した基  $[-N(CH_2PO_3H_2)_n]$  (nは1または2を表す。) を有するイミノメチレンホスホン酸型キレート樹脂またはイミノジ(メチレンホスホン酸)型キレート樹脂が特に好ましい。ホスホン酸型のキレート樹脂は、通常、ホスホン酸基が遊離酸の形で用いられるが、アンモニウム塩等の塩の形で使用することもできる。ホスホン酸型のキレート樹脂は長時間、過酸化水素水溶液の精製に使用しても劣化が少ないので、実用上特に好ましい。

## 【0036】

吸着樹脂としてはイオン交換能を有していない多孔質樹脂が使用される。このような多孔質樹脂としては、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体からなり交換基を有していないものが使用される。多孔質樹脂の多孔性の度合は、約200～約600m<sup>2</sup>/g、より好ましくは400～600m<sup>2</sup>/g(乾燥樹脂基準)の比表面積(BHT法(N<sub>2</sub>))を有するものが望ましく、また連続した多孔として、約0.3～約1.0ml/gの水銀圧入法による細孔容積(乾燥樹脂基準)を有するものが望ましい。このような多孔質樹脂としては、スチレンを重合し、ジビニルベンゼンで架橋して網目状分子構造を持つような樹脂が使用される。このような吸着樹脂としてはRohm & Haas社のアンバーライトXAD-1、XAD-2などが挙げられる。

## 【0037】

また吸着樹脂としては、ハロゲンを含有する多孔性樹脂も使用することができる。ハロゲン含有多孔性樹脂としては、たとえば、スチレン、ビニルトルエン等の芳香族モノビニルモノマーとジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン等の芳香族ポリビニルモノマーとの架橋重合体のハロゲン化物、モノクロロスチレン、モ



ノブロモスチレン等のハロゲン化芳香族モノビニルモノマーと芳香族ポリビニルモノマーとの架橋重合体、ハロゲン化芳香族モノビニルモノマー、芳香族モノビニルモノマーおよび芳香族ポリビニルモノマーの架橋重合体が好適に用いられる。このようなハロゲン含有多孔性樹脂としては、スチレンージビニルベンゼン共重合体のハロゲン化物が特に好適に使用され、例えば商品名“セパビーズ SP207”は臭素化されたスチレンージビニルベンゼンの共重合体であり比重約1.2を示す。また、吸着樹脂として、芳香族モノビニルモノマーと芳香族ポリビニルモノマーとの架橋重合体に、水酸基、クロロアルキル基あるいは水酸化アルキル基などの親水性基を導入したものも用いることができる。クロロアルキル基は $-(CH_2)_nCl$ で表され、水酸化アルキル基は、 $-(CH_2)_nOH$ で表される。直鎖が長くなると親水性が弱くなるため、実際には $n = 1 \sim 5$ のものが好ましい。これらの樹脂は市販品として入手が可能である。例えば商品名「ボファチット EP63」（バイエル社製）などが知られている。

## 【 0 0 3 8 】

このようなキレート樹脂、吸着樹脂による処理工程と、上記イオン交換樹脂による処理工程を組み合わせれば、原料過酸化水素水中に含まれる不純物をより高度に除去することができる。

本発明に係る精製過酸化水素の製造方法では、上記のような精製塔を単独で使用しても、組み合わせてもよい。精製塔の組み合わせとしては、たとえば、吸着樹脂塔（吸着樹脂が充填された精製塔）で原料過酸化水素水进行处理したのち、キレート樹脂塔（キレート樹脂が充填された精製塔）で処理し、さらにイオン交換樹脂塔（イオン交換樹脂が充填された精製塔）で処理したり、イオン交換樹脂塔で処理したものを、吸着樹脂塔で処理したのち、キレート樹脂塔で処理してもよい。

## 【 0 0 3 9 】

本発明では、上記した精製塔による精製操作に先立ち、原料過酸化水素水に凝集化剤を添加したのち、精密フィルターで濾過し、過酸化水素水中に含まれる不溶性金属イオン不純物を固形分不純物として除去しておくことが望ましい。

このような不溶性金属イオン不純物も、溶解性の金属イオン不純物と同様に製

造時に使用される水、空気中に浮遊している成分、製造設備の材質に由来する。

【 0 0 4 0 】

凝集化剤は、過酸化水素中の不溶性金属イオン不純物を凝集させて濾過可能とするために添加されるものであり、通常、リン系化合物が使用される。リン系化合物としては、リン酸、ポリリン酸、酸性ピロリン酸ナトリウム、アミノトリ(メチレンホスホン酸)およびその塩、エチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)およびその塩からなる群から選ばれる少なくとも一種のリン系化合物が好適に使用される。

【 0 0 4 1 】

リン系化合物を添加したのち、通常、1日以上、好ましくは1日～5日間熟成することが望ましい。熟成は攪拌条件下であっても非攪拌条件下であってもよい。この熟成によって、金属イオン不純物が濾過可能な程度まで凝集・成長する。

濾過に使用される精密フィルターの平均孔径は0.2  $\mu\text{m}$ 以下好ましくは0.1  $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。このような精密フィルターを構成する材質としては、過酸化水素水に溶出する成分が含まれていなければ特に制限されるものではないが、フッ素樹脂、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリカーボネート樹脂などからなるものが使用される。このうち特に、フッ素樹脂からなるものが好ましい。

【 0 0 4 2 】

こうして得られた過酸化水素水は、さらに必要に応じて、超純水を加えて過酸化水素濃度を調製してもよい。使用される超純水としては、不純物が高度に除去されたものが好適に使用される。

以上のような操作によって、不純物の濃度がpptオーダーまで除去された高純度精製過酸化水素水を製造することができる。

【 0 0 4 3 】

また、本発明では、公知の方法により、予め有機不純物を高度に除去された原料過酸化水素水を用いてもよく、また本発明による製造方法によって得られた高純度過酸化水素水をさらに、公知の方法を用いて、有機不純物を除去してもよい。有機不純物を除去する公知の方法としては、蒸留したり、限外濾過膜等を使用

する方法が挙げられる。これらの方法と本発明の方法とを組み合わせることで、極めて不純物の少ない精製過酸化水素水を製造することができる。

【 0 0 4 4 】

【発明の効果】

本発明によれば、原料過酸化水素水中に含まれる不純物を効果的に除去することができ、極めて高品質の精製過酸化水素水を製造することができる。また、本発明の方法は、安全であり、過酸化水素水の精製効率が高く、不純物含有量の再現性もよく安定している。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 図 1 は、本発明に係る精製過酸化水素水の製造方法の製造フローを示す概略図である。

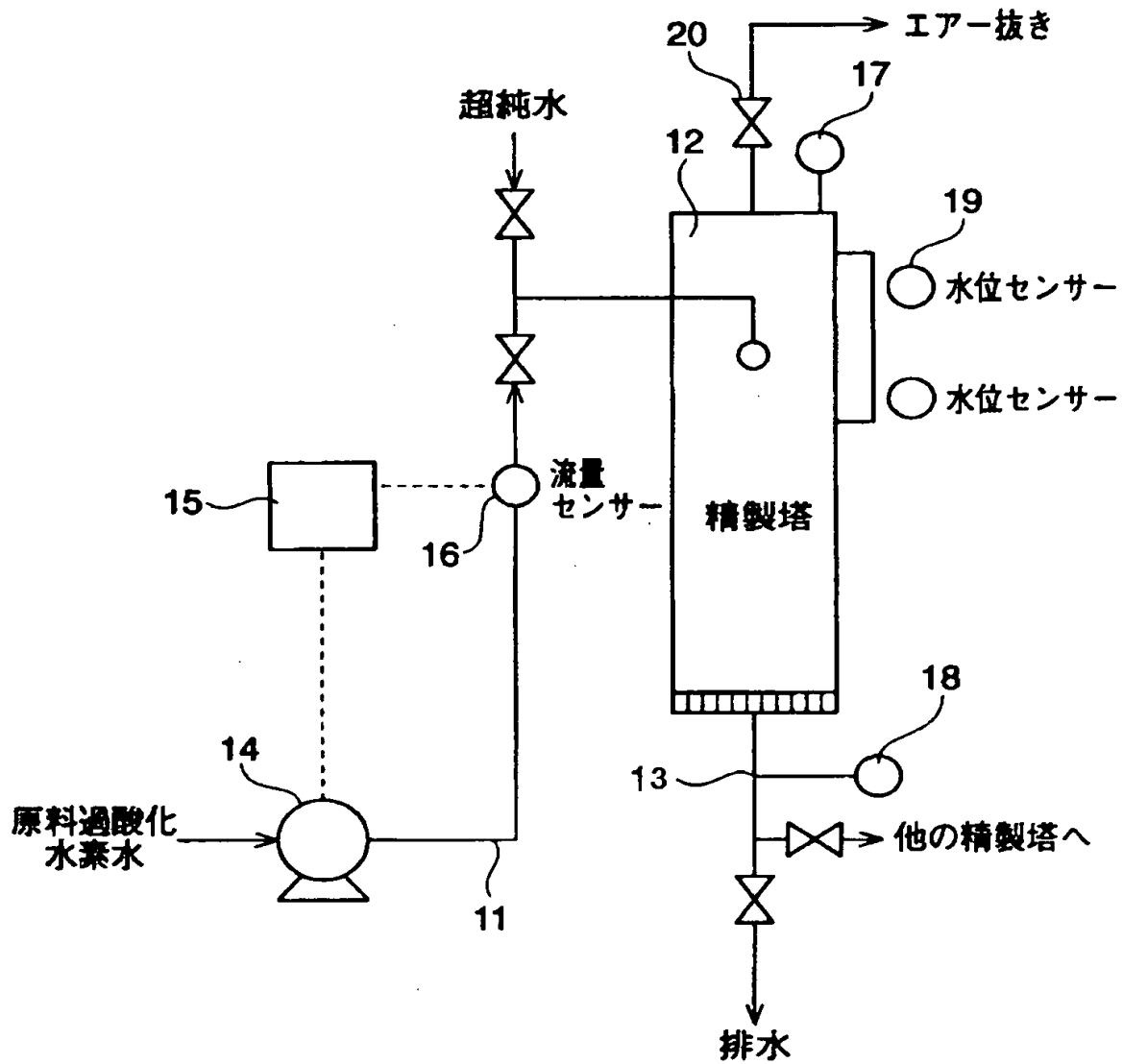
【図 2】 図 2 は、本発明に係る精製過酸化水素水の製造方法において、精製塔で使用されるストレーナーのフランジの概略図を示す。

【符号の説明】

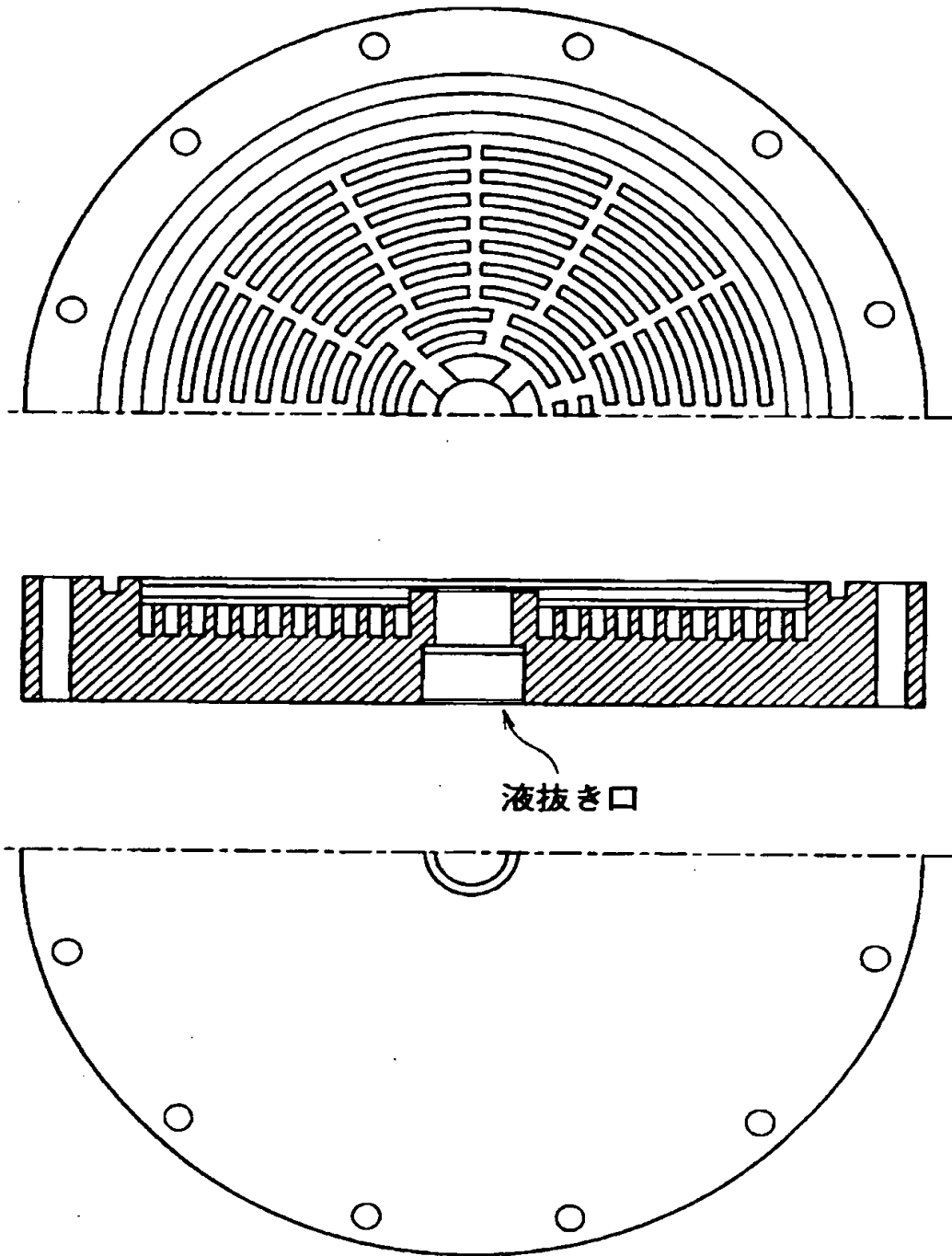
- 1 1、1 3 ……ライン
- 1 2 ……精製塔
- 1 4 ……送液ポンプ
- 1 5 ……インバータ
- 1 6 ……流量センサ
- 1 7 ……圧力センサ
- 1 8 ……温度センサ
- 1 9 ……水位センサ
- 2 0 ……エアー抜きバルブ。

【書類名】 図面

【図 1】



【図2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

精製時に気泡が精製塔内に滞留することがなく、また圧力や温度が上昇することなく、安全かつ効率よく過酸化水素水とイオン交換樹脂などとの接触を行うことが可能な精製過酸化水素水の製造方法を提供する。

【解決手段】

不純物を含む過酸化水素水を、イオン交換樹脂、キレート樹脂または吸着樹脂が充填された精製塔を使用して精製する方法において、インバータ制御により、精製塔に流入させる過酸化水素水の流量を一定に保ちながら、過酸化水素水とイオン交換樹脂、キレート樹脂または吸着樹脂との接触を行い、過酸化水素水を精製する精製過酸化水素水の製造方法。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [300046821]

1. 変更年月日 2000年 6月 8日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都中央区日本橋本町三丁目1番13号

氏 名 三徳化学工業株式会社